

在稀土体系催化下的丁二烯聚合动力学*

于广谦 胡振亚

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文应用键谷勤聚合动力学公式进行动力学研究。求出了活性中心数目, 有关的动力学常数和聚合速度方程($R_p = k_p[C^*][M]$)并着重研究了聚合物活性链性质。

在链引发阶段, 发现 20℃ 和 50℃ 聚合, 属于迅速引发类型, 在 0℃ 时则是缓慢引发类型。聚合过程中, 存在明显的链转移反应。Al(*i*-C₄H₉)₃ 是主要的链转移剂。在 50℃ 聚合时, 有活性中心失活现象发生, 并表明其为双基终止。

关于丁二烯定向聚合动力学, 已有较多报道^[1-14]。已研究过的催化体系有钛系^[6, 12, 14]、钴系^[1, 2, 5, 11]、镍系^[3, 4]和稀土体系^[9]。其中多是关于丁二烯聚合速度的研究, 对聚合物活性链性质的研究较少^[4, 11-14]。有关稀土体系, 仅见关于异戊二烯聚合动力学研究^[15]。

稀土催化丁二烯聚合动力学, 稀土催化丁二烯(或异戊二烯)聚合的活性链性质尚未见报道。

本文应用了键谷勤公式^[16-19]对稀土催化丁二烯聚合动力学进行了研究, 主要是考察在环烷酸稀土-三异丁基铝-一氯二异丁基铝体系催化下丁二烯聚合物活性链的性质。

实 验 部 分

1. 原料

稀土氧化物: 镨钕富集物(Nd₂O₃ 84.5%、Pr₆O₁₁ 11.8%、Sm₂O₃ ~ 3.0%); 环烷酸: 酸值 216, 平均分子量为 264; 环烷酸稀土(Ln(naph)₃, 稀土元素以 Ln 表示): 采用一步法^[20]合成; 三异丁基铝(Al(*i*-C₄H₉)₃): 工业用, 其中一氢二异丁基铝(Al(*i*-C₄H₉)₂H) 含量为 22%; 一氯二异丁基铝(Al(*i*-C₄H₉)₂Cl): 按实验室的方法合成^[21]; 丁二烯: 聚合级, 经粒状氢氧化钠浸泡后, 再经硅胶和 γ -氧化铝柱干燥精制; 抽余油: 沸程为 60—90℃, 聚合级。经浓硫酸、稀碱和水洗, 无水氯化钙干燥, 蒸馏后, 加 γ -氧化铝浸泡, 氮气下放置。水含量为 12ppm, 氧含量为 3ppm; 防老剂: 2, 6-二叔丁基-对甲苯酚; 终止剂: 工业乙醇。

2 催化剂的制备

催化剂在 10—30 毫升玻璃管中陈化。陈化管经反复抽空、烘烤和充氮, 并按下列顺

*1979年7月7日收到。

序加入催化剂组分: 溶剂、 $\text{Ln}(\text{naph})_3$ 、 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 和 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 。陈化液在室温下放置过夜。

3. 聚合设备与操作

将 100 毫升玻璃安瓿于恒温水浴中振荡下聚合, 振动次数为 275 次/分。水浴温差在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内。经测定聚合瓶内反应温度比水浴温度至多不超过 2°C 。

聚合前将安瓿反复抽空、烘烤和充氮。在氮气下加入定量的丁二烯-抽余油溶液, 予热至聚合温度, 再加入定量催化剂进行聚合。并按一定的时间间隔取出聚合瓶, 用含 1% 防老剂的乙醇溶液终止。析胶后真空干燥恒重, 计算转化率。

每个数据重复 6 次, 取平均值, 平均偏差在 $\pm 1.5\%$ 内。在恒温搅拌下玻璃釜的聚合结果与上述实验结果一致。

4. 分子量测定

聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 在甲苯中于 30°C 测定, 按 $[\eta] = 3([\eta_r]^{1/3} - 1)/C$ 计算^[23]; 分子量 M 按 $[\eta] = 3.24 \times 10^{-4} \times M^{0.7}$ 计算^[24]。数均分子量 ($\bar{M}_n$) 用简易 GPC 装置测定。

结 果 与 讨 论

1. 链引发

按键谷勤聚合动力学公式^[16,17], 根据活性中心生成的速度不同, 聚合反应的链引发过程, 可分为迅速引发和缓慢引发两种类型。若链增长过程服从 $R_p = k_p[C^*][M]$ 关系, 并有双基终止, 可用下式判别其引发类型

$$\frac{R_p}{[M] \int_0^t \frac{R_p^2}{[M]^2} dt} = \frac{k_p \int_0^t R_i dt}{\int_0^t \frac{R_p^2}{[M]^2} dt} - \frac{2k_t}{k_p} \quad (1)$$

如果有链转移, 而没有终止过程, 则利用聚合度关系式^[18]鉴别

$$\frac{[M_p]}{\bar{P}_n \int_0^t \frac{R_p}{[M]} dt} = \frac{\int_0^t R_i dt}{\int_0^t \frac{R_p}{[M]} dt} + \frac{k_{tr}[S]}{k_p} \quad (2)$$

上式中, R_p 为聚合速度, R_i 为引发速度, $[M]$ 为单体浓度(克分子), $[S]$ 为链转移剂浓度(克分子), t 为聚合时间, k_p 、 k_t 和 k_{tr} 分别为链增长、双基终止和链转移速度常数, $\bar{P}_n$ 为数均聚合度, $[M_p]$ 为以单体克分子浓度表示的聚丁二烯产量。

将式(1)、(2)的左边项分别对 $1/\int_0^t R_p^2/[M]^2 dt$ 和 $1/\int_0^t R_p/[M] dt$ 作图, 若得到直线和凹形曲线为迅速引发; 得到凸形曲线则为缓慢引发。

表 1 列出在三种温度下得到的聚合结果。由单体消耗速率和图解积分法分别计算出不同聚合时间的 $R_p/\int_0^t R_p^2/[M]^2 dt$ 和 $1/\int_0^t R_p^2/[M]^2 dt$ 的值, 以此二数值作图得图 1, 同理以 $[M_p]/\bar{P}_n \int_0^t R_p/[M] dt$ 对 $1/\int_0^t R_p/[M] dt$ 作图, 得图 2。从图 1、2 可见, 20°C 和 50°C 聚合属于迅速引发类型。在 0°C 聚合时, 由于反应初期活性中心浓度增加缓慢,

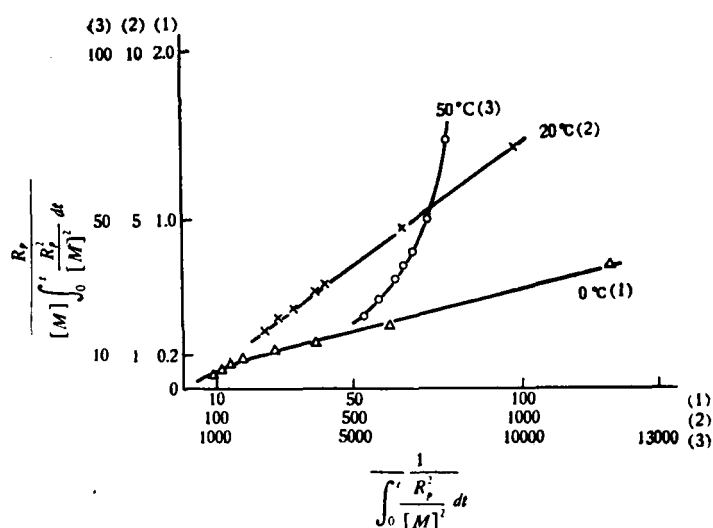


图1 $R_p/[M] \int_0^t R_p^2/[M]^2 dt$ 和 $1/\int_0^t R_p^2/[M]^2 dt$ 的关系
聚合条件: $[M] = 1.66$ 克分子/升; $[Ln] = 5.50 \times 10^{-3}$ 克分子/升,
 $[Al] = 1.65 \times 10^{-3}$ 克分子/升; $[Cl] = 1.38 \times 10^{-4}$ 克分子/升

表 1 不同温度的聚合结果

聚合温度 (°C)	聚合时间 (分)	转化率 (%)	$[\eta]$ (分升/克)	$K \times 10^4$ (秒 ⁻¹)	$k_p \times 10^{-2}$ (升/克分子·秒)	k_t (升/克分子·秒)
50	5	8.2	6.9	4.93		
	10	17.2	8.3	3.10		
	15	21.6	8.8	2.25		
	20	27.3	9.1	1.93		
	25	31.4	9.4	1.77		
	30	37.4	9.7	1.65		
	45	43.0	10.3	1.47		
	75	55.6	10.0	1.15		
20	10	5.5	7.7	1.22	2.18	2.46
	20	12.0	9.9	1.22		
	30	16.8	10.0	1.20		
	40	23.3	10.1	1.20		
	50	26.4	10.5	1.20		
	60	33.2	10.8	1.20		
	70	38.6	10.2	1.20		
	80	41.0	11.2	1.20		
0	10	2.0	10.0	0.48		
	20	4.9	10.7	0.50		
	30	8.0	11.8	0.52		
	40	12.9	11.4	0.62		
	50	16.8	—	0.63		
	60	19.0	12.3	0.63		
	70	22.2	12.2	0.62		
	80	26.2	12.4	0.63		

聚合条件: $[M] = 1.66$ 克分子/升; $[Ln] = 5.50 \times 10^{-3}$ 克分子/升; $[Al] = 1.65 \times 10^{-3}$ 克分子/升; $[Cl] = 1.38 \times 10^{-4}$ 克分子/升

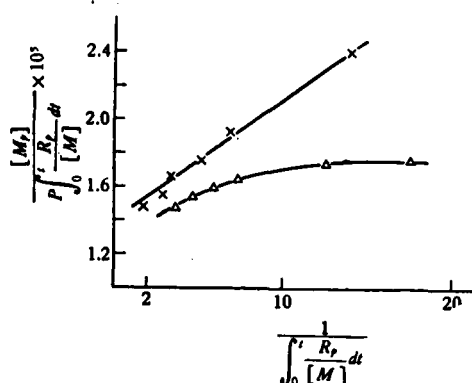


图2 $[M_p] / P \cdot \int_0^t \frac{R_p}{[M]} dt$ 和 $1 / \int_0^t \frac{R_p}{[M]} dt$ 的关系
聚合条件同图1

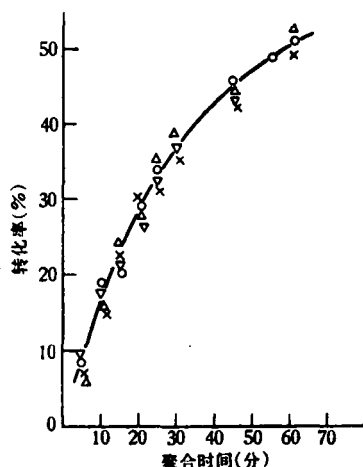


图3 不同起始浓度单体的聚合时间与转化率关系
聚合条件: 50°C; 单体浓度(克分子/升): ○ 为 1.38 克分子/升; ▲ 为 1.66 克分子/升; ▼ 为 2.04 克分子/升; × 为 2.40 克分子/升; 其它条件同图1

使曲线后段近似于直线;随反应时间延长,活性中心浓度增加较快,使曲线成为凸形,故属于缓慢引发类型。

2. 链增长

以前的实验结果^[4]表明,在稳态聚合时,聚合速度对单体浓度是一级关系,为了证明在非稳态聚合时,它们的依赖关系,做了不同起始单体浓度在 50°C 时的聚合实验(图3)。从图3可见,不同的起始单体浓度,在相同的聚合时间内转化率相同。表明在 50°C 聚合时,聚合速度对单体浓度也是一级依赖关系。

利用稳态公式

$$1/\bar{P} = [C^*]/x[M] + k_t[S]/k_p \quad (3)$$

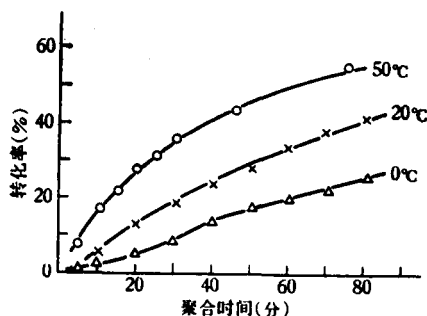


图4 转化率与聚合时间的关系
聚合条件同图1

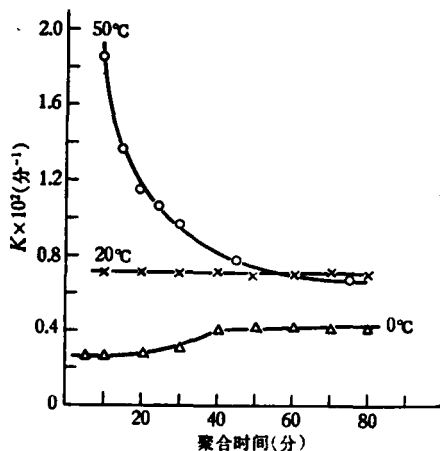


图5 聚合速度常数与聚合时间的关系
聚合条件同图1

可求出迅速引发、稳态聚合的活性中心浓度。式中, $[C^*]$ 为活性中心浓度 x 为单体转化率, 其它符号同前。

聚合速度采用下式表示

$$R_p = k_p [C^*]^m [M]^n \quad (4)$$

式中, m 和 n 分别表示活性中心和单体的反应级数, 其它同前符号。已知 $n = 1$, 利用式(4)求得 $m = 0.95$, 近似为 1。故聚合速度方程为

$$R_p = k_p [C^*] [M]$$

由图 4 可见, 在 0°C 聚合时, 其速度初期逐步增加, 然后达到一稳定值; 在 20°C 下聚合时, 其速度基本保持不变。在 50°C 聚合时, 聚合速度逐渐降低。图 5 为聚合速度常数 k 与聚合时间的关系。由于 $K = k_p [C^*]$, 故 K 值由 $[C^*]$ 决定, 故在 0°C 聚合初期, 其活性中心浓度逐步增加, 经一段时间后, 保持不变。在 20°C 聚合时, 活性中心浓度始终不变, 而在 50°C 聚合时, 随时间延续明显地下降。显然图 4 中聚合速度的变化, 是由活性中心浓度改变所致。

3. 链转移

以聚丁二烯分子量对转化率作图(图 6), 发现分子量有随转化率增加而增大趋势, 但不成比例上升, 特别是转化率较高时都趋于恒定。以聚丁二烯分子数目对转化率作图(图 7), 则发现分子数目随转化率成比例增加。以上两点表明, 有链转移反应存在。从表 1

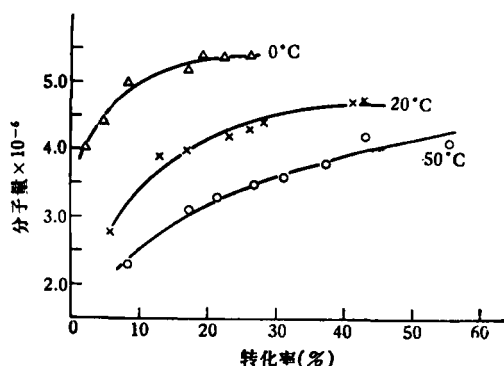


图 6 聚合物分子量与转化率的关系
聚合条件同图 1

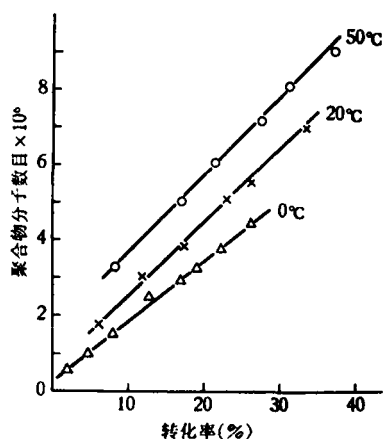


图 7 聚合物分子数目与转化率的关系
聚合条件同图 1

表 2 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 用量对聚丁二烯分子数目及活性中心数目的影响

转 化 率 (%)	$\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 用量 $\times 10^3$ (克分子/升)	聚丁二烯分子数目* $\times 10^4$ (克分子/升)	活性中心数目** $\times 10^7$ (克分子/升)
10.8	1.00	2.1	2.0
10.8	1.33	2.6	3.3
10.9	2.00	3.3	3.7

聚合条件: $[M] = 1.11$ 克分子/升; $[L_n] = 3.33 \times 10^{-3}$ 克分子/升; $[Cl] = 8.30 \times 10^{-3}$ 克分子/升; 聚合温度 30°C

* 聚丁二烯分子数目 = 胶重/数均分子量; ** $[C^*]$ 由式(3)求出

也可看出稳态时 k_p 为 218、 k_t 为 2.46, 链增长速度常数是链转移速度常数的 90 倍。

实验结果^[25]表明, 在聚合过程中, 对单体链转移可以忽略不计, 本文对 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 的链转移作用作了进一步考察。表 2 列出固定其它条件下, 不同 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 用量时, 聚丁二烯分子数目与活性中心数目。

由表 2 可见, 当 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 用量由 1.00×10^{-3} 提高到 2.00×10^{-3} 克分子/升时, 聚丁二烯的分子数目与活性中心数目均增加, 但前者比后者大一个数量级 (当无链转移存在, 聚合物的分子数目应等于活性中心数目)。表明 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 是主要的链转移剂。它对活性中心的转移次数达 6—10 次。同时利用式 (3) 也求出 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 的链转移级数为 1。

4. 链终止

从图 5 可见, 在 50℃ 聚合时有活性中心失活现象。这和催化剂在相同温度下陈化, 活性中心随陈化时间减少的结果是一致的^[26]。

将 50℃ 的聚合结果用下面单基终止公式^[27]进行处理:

$$\ln \ln ([M]_0/[M]) = \ln (k_p[C^*]/k_t) - k_t t$$

以 $\ln \ln ([M]_0/[M])$ 对 t 作图是条曲线, 见图 8(1)。再利用下述双基终止公式^[27]进行处理

$$\ln ([M]_0/[M]) = (k_p/k_t) \ln (1 + k_t[C^*]_0 t)$$

以 $\ln ([M]_0/[M])$ 对 $\ln (1 + k_t[C^*]_0 t)$ 作图为直线 (图 8(2))。表明活性链是以双基终止失活的。

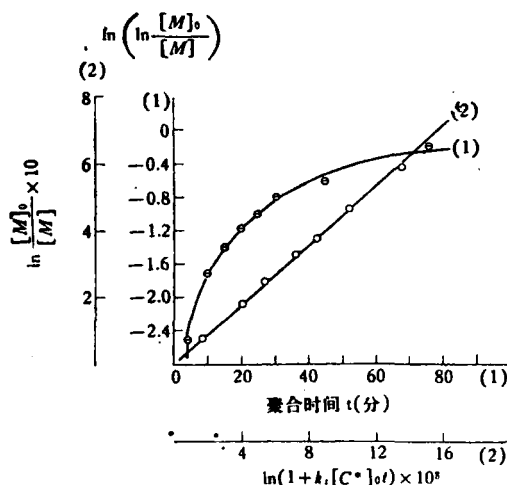


图 8 $\ln \ln ([M]_0/[M])$ 、 $\ln ([M]_0/[M])$ 分别和 t 、 $\ln (1 + k_t [C^*]_0 t)$ 的关系
聚合条件: 50°; 其它条件同图 1

参 考 文 献

- [1] Gippin, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1, 32(1962).
- [2] Згонник, В. Н., Долгоплюск, Б. А., Никлаев, Н. И. и Кропачёв В. А., *Высокомолекуляр. Соед.*, 7 308, (1965).
- [3] Throckmorton, M. C., Farson, F. S., *Rubb. Chem. Tech.*, 45(1), 268(1972).

- [4] Yoshimoto, T. et al., *Makromol. Chem.*, **139**, 61(1970).
- [5] 上野治夫等, 工業化學杂志, **71**, 418(1968).
- [6] 谢洪泉, 金应泰, 中国科学院应用化学研究所集刊, 十二集, 62(1964).
- [7] 谢洪泉, 袁志, 李平生, 中国科学院应用化学研究所集刊, 十四集, 60(1965).
- [8] 王佛松, 江家奇, 余赋生, 疗玉珍, 高分子通讯, **6**(4), 332(1964).
- [9] 沈之荃, 龚仲元, 欧阳均, 高分子通讯, **7**(8), 193(1965).
- [10] Bamford, C. H., et al., "Comprehensive Chemical Kinetics", **15**, Elsevier Amsterdam, 1976, p. 660.
- [11] Bawn, C. E. H., *Rubb. Plast. Age*, **46**, 510(1965).
- [12] Henderson, J. F., *J. Polym. Sci.*, **C4**, 233(1963).
- [13] Loo, C. C., et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **52**(3), 374(1974).
- [14] Bresler, L. S., et al., *Makromol. Chem.*, **133**, 111(1970).
- [15] Монаков, Ю. Б., Бнешев, Я. Х., Берг, А. А. и Рафиков, С. Р., *Докл. АН СССР*, **234**(5), 1125 (1977).
- [16] 键谷勤, 高分子, **15**(169), 287(1966).
- [17] 键谷勤等, 化学(化学增刊34), 17(1968).
- [18] 键谷勤, 石油と石油化学, **13**(7), 119(1969).
- [19] 键谷勤, 石油と石油化学, **13**(11), 100(1969).
- [20] 中国科学院应用吉林化学研究所, "稀土催化合成橡胶文集", 第381页, 科学出版社(待出版).
- [21] Reinheckel, H., Haage, U. K., *J. Pr.*, **33**, 70(1966).
- [22] 于广谦、赵洪住等, "稀土催化合成橡胶文集", 第38页, 科学出版社(待出版).
- [23] 程镨时, 高分子通讯, **4**, 159(1960).
- [24] Shen Zhiquan (Shen Tse-chuan), et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in the press.
- [25] 于广谦等, "稀土催化合成橡胶文集", 第49页, 科学出版社(待出版).
- [26] 陈文启等, "稀土催化合成橡胶文集", 第124页, 科学出版社(待出版).

KINETICS OF BUTADIENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ CATALYST SYSTEM

Yu Guangqian and Hu Zhenya

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on the kinetic equations of polymerization proposed by T. Kagiya, a kinetic study on the polymerization of butadiene in hydrogenated gasoline with $\text{Ln}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ catalyst has been carried out.

It was found that the rate of propagation is first order with respect to the concentration of both active center and monomer. Thus, the equation of the polymerization rate can be described as $R_p = k_p [C^*] [M]$.

In addition, the nature of the chain, such as chain initiation, transfer and termination were also examined.

The initiation step is considered to be instantaneous at 20 °C and 50 °C, but slow down at 0 °C. The ratio of the rate constant of chain transfer reaction of alkylaluminum compound to the rate constant of chain propagation is close to 1/90.

The decrease in polymerization rate should be ascribed to the deactivation of the active centers at higher temperature (e.g., 50°C). The termination reaction is shown to be a bimolecular process.